

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-222626
 (43)Date of publication of application : 08.08.2003

(51)Int.Cl. G01N 33/53
 C12N 11/00
 G01N 33/566

(21)Application number : 2002-336575 (71)Applicant : DAINIPPON PRINTING CO LTD
 (22)Date of filing : 20.11.2002 (72)Inventor : KOBAYASHI HIRONORI
 HATTORI SHUJI

(30)Priority

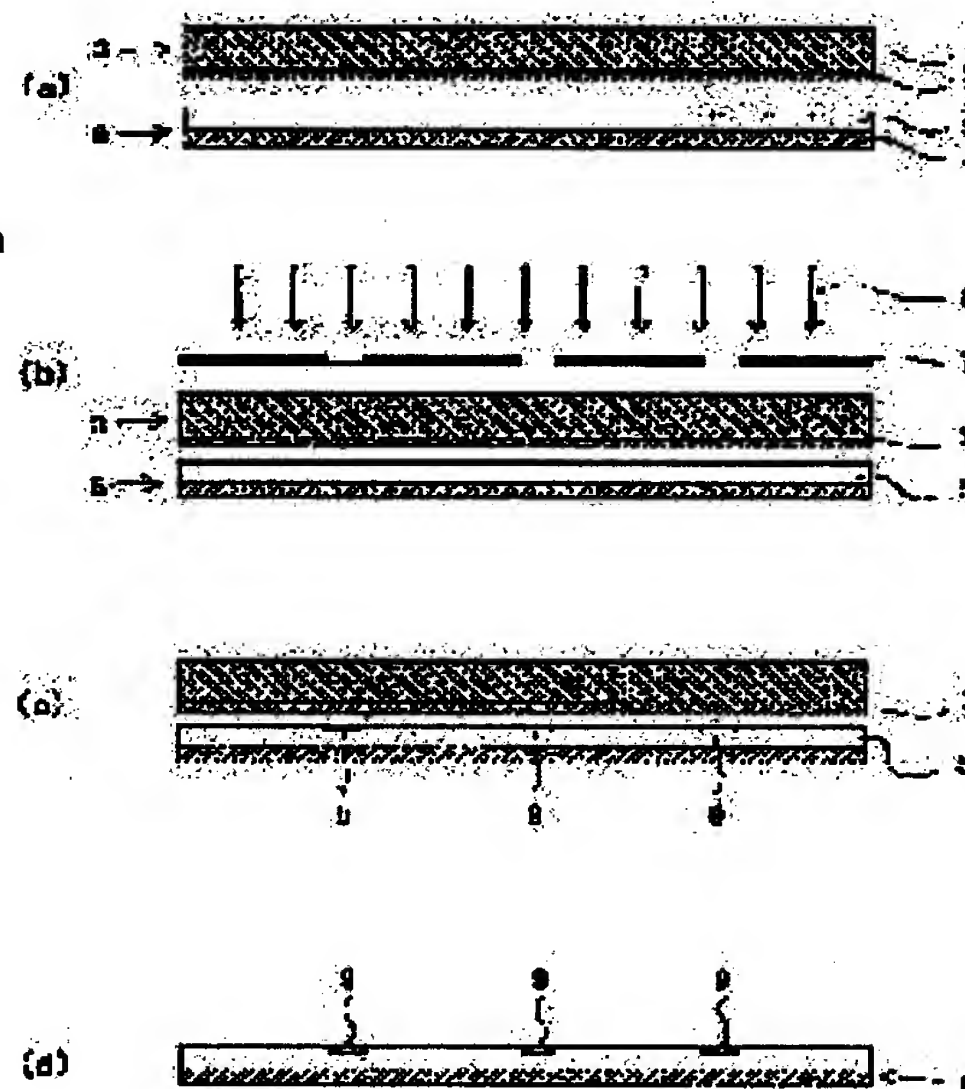
Priority number : 2001355410 Priority date : 20.11.2001 Priority country : JP

(54) MANUFACTURING METHOD FOR PATTERN ORGANIZER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To give a functional group to the surface of a pattern organizer, and to provide a manufacturing method for the pattern organizer that does not require any post treatment or the like after exposure to light.

SOLUTION: The manufacturing method for a pattern organizer has a substrate preparation process for the pattern organizer for preparing a substrate for the pattern organizer having a characteristic change layer made of a macromolecular material, and a pattern formation process for giving a functional group in a pattern to the surface of a characteristic change layer made of the macromolecular material, by applying energy from a specific direction after arranging a layer containing photo catalyst on a substrate at the side of a layer for containing photo catalyst having the layer for containing photo catalyst and the substrate, and the characteristic change layer at an interval of 200 μm or less.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 11.11.2005
 [Date of sending the examiner's decision of rejection]
 [Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]
 [Date of final disposal for application]
 [Patent number]
 [Date of registration]
 [Number of appeal against examiner's decision of rejection]
 [Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
 [Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-222626

(P2003-222626A)

(43) 公開日 平成15年8月8日(2003.8.8)

(51) Int.Cl.

識別記号

F I

テーム(参考)

G 0 1 N 33/53

G 0 1 N 33/53

M 4 B 0 3 3

C 1 2 N 11/00

C 1 2 N 11/00

G 0 1 N 33/566

G 0 1 N 33/566

審査請求 未請求 請求項の数17 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願2002-336575(P2002-336575)

(22) 出願日 平成14年11月20日(2002.11.20)

(31) 優先権主張番号 特願2001-355410(P2001-355410)

(32) 優先日 平成13年11月20日(2001.11.20)

(33) 優先権主張国 日本(J P)

(71) 出願人 000002897

大日本印刷株式会社

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

(72) 発明者 小林 弘典

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

大日本印刷株式会社内

(72) 発明者 服部 秀志

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

大日本印刷株式会社内

(74) 代理人 100101203

弁理士 山下 昭彦 (外1名)

Fターム(参考) 4B033 NA22 NA42 NB02 NB13 NB22

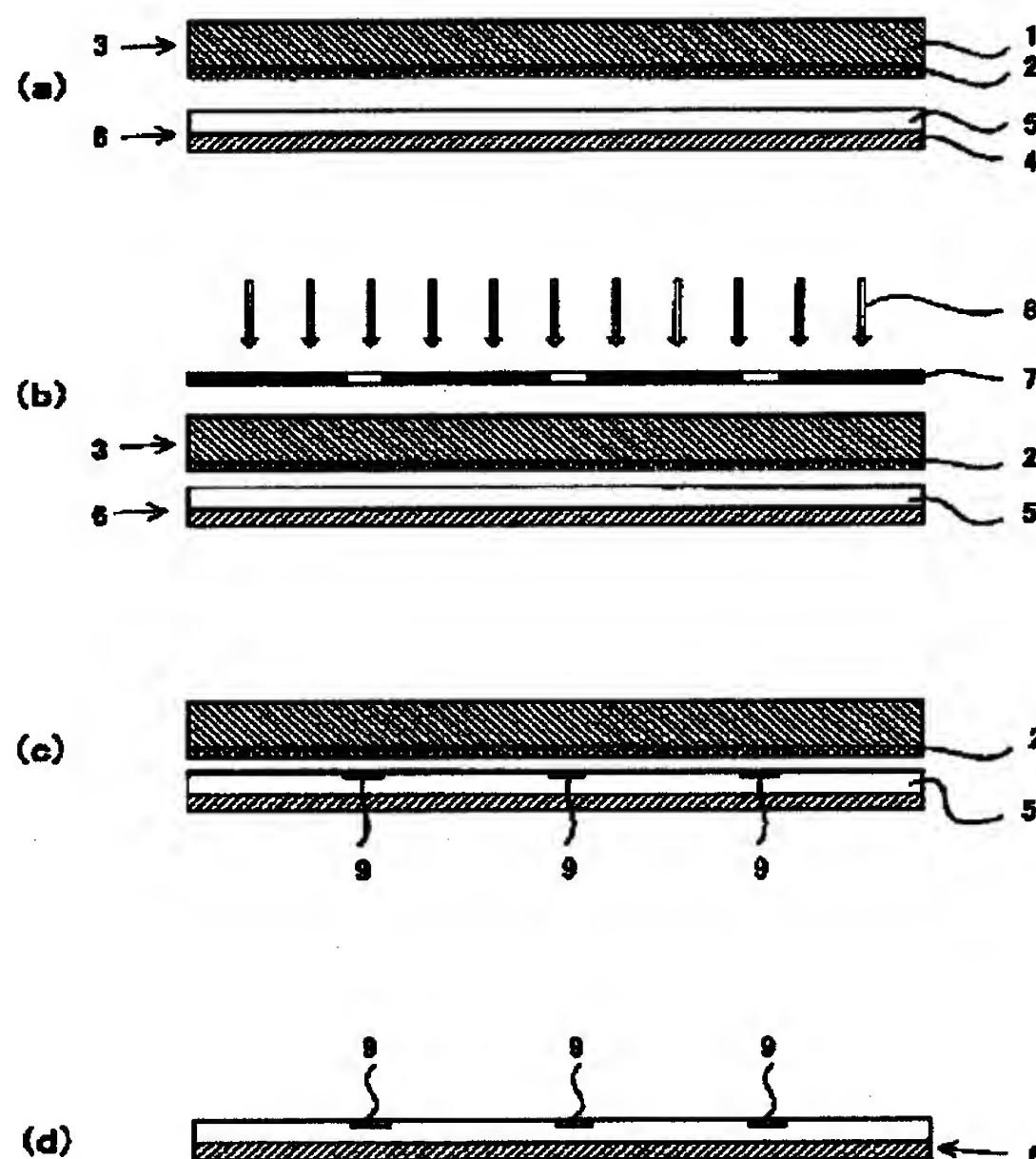
NB33

(54) 【発明の名称】 パターン形成体の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 本発明は、パターン形成体の表面に官能基を付与することが可能であり、かつ露光後の後処理等が不要であるパターン形成体の製造方法を提供することを主目的とするものである。

【解決手段】 本発明は、高分子材料からなる特性変化層を有するパターン形成体用基板を調製するパターン形成体用基板調製工程と、光触媒を含有する光触媒含有層および基体を有する光触媒含有層側基板における前記光触媒含有層と前記特性変化層とを、200 μ m以下となるように間隙をおいて配置した後、所定方向からエネルギーを照射することにより、前記高分子材料からなる特性変化層表面にパターン状に官能基を付与するパターン形成工程とを有することを特徴とするパターン形成体の製造方法を提供することにより上記課題を解決する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 高分子材料からなる特性変化層を有するパターン形成体用基板を調製するパターン形成体用基板調製工程と、

光触媒を含有する光触媒含有層および基体を有する光触媒含有層側基板における前記光触媒含有層と前記特性変化層とを、 $200\mu\text{m}$ 以下となるように間隙をおいて配置した後、所定方向からエネルギーを照射することにより、前記高分子材料からなる特性変化層表面にパターン状に官能基を付与するパターン形成工程とを有すること

を特徴とするパターン形成体の製造方法。

【請求項2】 前記パターン形成工程において、前記間隙中に官能基導入用物質を導入することを特徴とする請求項1に記載のパターン形成体の製造方法。

【請求項3】 前記光触媒含有層側基板が、基材と、前記基材上にパターン状に形成された光触媒含有層とからなることを特徴とする請求項1または請求項2に記載のパターン形成体の製造方法。

【請求項4】 前記光触媒含有層側基板が、基材と、前記基材上に形成された光触媒含有層と、パターン状に形成された光触媒含有層側遮光部とからなり、前記パターン形成工程におけるエネルギーの照射が、光触媒含有層側基板から行なわれることを特徴とする請求項1または請求項2に記載のパターン形成体の製造方法。

【請求項5】 前記光触媒含有層側基板において、前記光触媒含有層側遮光部が前記基材上にパターン状に形成され、さらにその上に前記光触媒含有層が形成されていることを特徴とする請求項4に記載のパターン形成体の製造方法。

【請求項6】 前記光触媒含有層側基板において、前記基材上に光触媒含有層が形成され、前記光触媒含有層上に前記光触媒含有層側遮光部がパターン状に形成されていることを特徴とする請求項4に記載のパターン形成体の製造方法。

【請求項7】 前記光触媒含有層が、光触媒からなる層であることを特徴とする請求項1から請求項6までのいずれかの請求項に記載のパターン形成体の製造方法。

【請求項8】 前記光触媒含有層が、光触媒を真空製膜法により基材上に製膜してなる層であることを特徴とする請求項7に記載のパターン形成体の製造方法。

【請求項9】 前記光触媒含有層が、光触媒とバインダとを有する層であることを特徴とする請求項1から請求項6までのいずれかの請求項に記載のパターン形成体の製造方法。

【請求項10】 前記光触媒が、酸化チタン(TiO_2)、酸化亜鉛(ZnO)、酸化スズ(SnO_2)、チタン酸ストロンチウム(SrTiO_3)、酸化タングステン(WO_3)、酸化ビスマス(Bi_2O_3)、および酸化鉄(Fe_2O_3)から選択される1種または2種

以上の物質であることを特徴とする請求項1から請求項9までのいずれかの請求項に記載のパターン形成体の製造方法。

【請求項11】 前記光触媒が酸化チタン(TiO_2)であることを特徴とする請求項10に記載のパターン形成体の製造方法。

【請求項12】 請求項1から請求項11までのいずれかの請求項に記載のパターン形成体の製造方法で得られたパターン形成体の特性変化層上に付与された官能基が、生体物質と結合する生体物質結合性を有する官能基であることを特徴とするバイオチップ用基材の製造方法。

【請求項13】 請求項1から請求項11までのいずれかの請求項に記載のパターン形成体の製造方法で得られたパターン形成体の基体が、流体を流すための凹部を有し、少なくとも前記凹部内の高分子材料からなる特性変化層表面に、前記パターン形成工程において所定の官能基がパターン状に付与されていることを特徴とするマイクロ流体チップ用基材の製造方法。

【請求項14】 請求項1から請求項11までのいずれかの請求項に記載のパターン形成体の製造方法で得られたパターン形成体の特性変化層上に付与された官能基が、無電解めっき用触媒と付着する無電解めっき用触媒付着性を有する官能基であり、前記高分子が電気絶縁性であることを特徴とする導電性パターン形成用基材の製造方法。

【請求項15】 請求項12に記載のバイオチップ用基材の製造方法において得られるバイオチップ用基材の官能基に対して、生体物質を結合する工程を有することを特徴とするバイオチップの製造方法。

【請求項16】 請求項13に記載のマイクロ流体チップ用基材の製造方法によって得られるマイクロ流体チップ用基材と、貼り合せ基材とを貼り合わせる工程を有することを特徴とするマイクロ流体チップの製造方法。

【請求項17】 請求項14に記載の導電性パターン形成用基材の製造方法によって得られる導電性パターン形成用基材の付与された官能基に対して、無電解めっき用触媒を付着させる触媒付着工程と、前記触媒付着工程によりパターン状に無電解めっき用触媒が付着した基材に対して無電解めっきを行う無電解めっき工程とを有することを特徴とする導電性パターンの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、パターン形成体表面に官能基の導入が可能であり、かつパターン形成体自体には光触媒を含有する必要のないパターン形成体の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来より、高分子基材もしくは基材表面に高分子薄膜が形成された積層体表面にパターン状に官

10

20

30

40

50

能基を付与し、種々の機能性素子に用いる方法が提案されている。このような高分子材料に官能基を導入する方法として、例えばグラフト重合が知られており、このグラフト重合を行う際のエネルギー源として、 γ 線、電子線、紫外線等が用いられてきた。

【0003】しかしながら、 γ 線または電子線を用いた場合には、高分子材料自体における高分子鎖の切断や架橋反応、または劣化反応が生じることから、用いることが可能な高分子材料の選択の幅が狭いという問題があった。

【0004】また、紫外線を用いて高分子材料表面にグラフト重合する場合には、 γ 線または電子線を用いる場合と比較して、高分子材料に与えるダメージは低い、均一で良好なグラフト重合を行うために、増感剤を基材表面に塗布する等の方法で担持させることが必要であった。この場合、増感剤は、基材高分子の種類や重合に使用する重合性単量体の種類により、適当な組み合わせを決めることが必要であり、また、基材の種類や重合系によつては、適当な増感剤の選択が困難になる問題がある。さらに重合処理後、基材表面には、増感剤や増感剤を基材表面に担持するためのバインダが残留するため、用途によっては増感剤がグラフト化高分子材料を使用する系を汚染する等の問題を生じ、目的とする用途に適さないという問題が生じるおそれがあった。

【0005】なお、本発明に関する先行技術文献は、発見されていない。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】パターン形成体の表面に効率的に官能基を付与することが可能であり、かつ露光後の後処理等が不要であるパターン形成体の製造方法を提供することが望まれている。

【0007】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、本発明は請求項1に記載するように、高分子材料からなる特性変化層を有するパターン形成体用基板を調製するパターン形成体用基板調製工程と、光触媒を含有する光触媒含有層および基体を有する光触媒含有層側基板における上記光触媒含有層と上記特性変化層とを、200 μ m以下となるように間隙をおいて配置した後、所定の方向からエネルギーを照射することにより、上記高分子材料からなる特性変化層表面にパターン状に官能基を付与するパターン形成工程とを有することを特徴とするパターン形成体の製造方法を提供する。

【0008】本発明によれば、エネルギー照射された領域においては、エネルギー照射に伴う光触媒の作用により、高分子材料からなる特性変化層上に反応点が形成され、例えば雰囲気中に存在する物質等と反応し、特性変化層表面に官能基が付与される。一方、エネルギー照射されていない領域においては、反応点が形成されないことから、官能基が付与されない。これにより、パターン

状に官能基が付与されたことにより、表面の特性が変化したパターン形成体とすることが可能となる。また上記パターン形成工程において、反応させる物質を変更する等により種々の官能基を高分子材料表面に付与することが可能であり、これにより、パターン状に官能基を有するパターンを特に露光後の後処理も必要無く、容易に高精細に形成することができる。このようなパターン形成体は種々の用途に応用することができる。

10 【0009】また、光触媒含有層と特性変化層との間隔が、上述した範囲内であるので、効率よくかつ精度の良好な表面に官能基が付与されることにより特性の変化したパターンを有するパターン形成体を得ることができる。

【0010】上記請求項1に記載の発明においては、請求項2に記載するように、上記パターン形成工程において、上記間隙中に官能基導入用物質を導入することができる。これにより、エネルギー照射に伴う光触媒の作用により、上記特性変化層上に目的とする官能基を導入することが可能となるからである。

20 【0011】上記請求項1または請求項2に記載された発明においては、請求項3に記載するように、上記光触媒含有層側基板が、基材と、上記基材上にパターン状に形成された光触媒含有層とからなることが好ましい。このように、光触媒含有層をパターン状に形成することにより、フォトマスクを用いることなく特性変化層上に官能基が付与されることにより特性の異なるパターンを形成することが可能となるからである。また、光触媒含有層に対応する面のみ親液性領域に変化するものであるもので、照射するエネルギーは特に平行なエネルギーに限られるものではなく、また、エネルギーの照射方向も特に限定されるものではないことから、エネルギー源の種類および配置の自由度が大幅に増加するという利点を有するからである。

40 【0012】上記請求項1または請求項2に記載された発明においては、請求項4に記載するように、上記光触媒含有層側基板が、基材と、上記基材上に形成された光触媒含有層と、パターン状に形成された光触媒含有層側遮光部とからなり、上記パターン形成工程におけるエネルギーの照射が、光触媒含有層側基板から行なわれるものであることが好ましい。

【0013】このように光触媒含有層側基板に光触媒含有層側遮光部を有することにより、露光に際してフォトマスク等を用いる必要がないことから、フォトマスクと位置合わせ等が不要となり、工程を簡略化することが可能となるからである。

50 【0014】上記請求項4に記載された発明においては、請求項5に記載するように、上記光触媒含有層側基板において、上記光触媒含有層側遮光部が上記基材上にパターン状に形成され、さらにその上に上記光触媒含有層が形成されているものであってもよく、また請求項6

に記載するように上記光触媒含有層側基板において、上記基材上に光触媒含有層が形成され、上記光触媒含有層上に上記光触媒含有層側遮光部がパターン状に形成されているものであってもよい。

【0015】光触媒含有層側遮光部は、特性変化層に近い位置に配置されることが、得られる特性パターンの精度上好ましいものであるといえる。したがって、上述した位置に光触媒含有層側遮光部を配置することが好ましいのである。また、光触媒含有層上に光触媒含有層側遮光部を形成した場合は、上記パターン形成工程における光触媒含有層と特性変化層との配置に際してのスペースとして用いることができるという利点を有するものである。

【0016】上記請求項1から請求項6までのいずれかの請求項に記載された発明においては、請求項7に記載するように、上記光触媒含有層が、光触媒からなる層であることが好ましい。光触媒含有層が光触媒のみからなる層であれば、特性変化層上に官能基を付与することにより特性を変化させる効率を向上させることが可能であり、効率的にパターン形成体を製造することができるからである。

【0017】上記請求項7に記載された発明においては、請求項8に記載するように、上記光触媒含有層が、光触媒を真空製膜法により基材上に製膜してなる層であることが好ましい。このように真空製膜法により光触媒含有層を形成することにより、表面の凹凸が少なく均一な膜厚の均質な光触媒含有層とすることが可能であり、特性変化層表面へのパターンの形成を均一にかつ高効率で行うことができるからである。

【0018】一方、請求項1から請求項6までのいずれかの請求項に記載された発明においては、請求項9に記載するように、上記光触媒含有層が、光触媒とバインダとを有する層であってよい。このようにバインダを用いることにより、比較的容易に光触媒含有層を形成することが可能となり、結果的に低コストでパターン形成体の製造を行うことができるからである。

【0019】上記請求項1から請求項9までのいずれかの請求項に記載された発明においては、請求項10に記載するように、上記光触媒が、酸化チタン(TiO_2)、酸化亜鉛(ZnO)、酸化スズ(SnO_2)、チタン酸ストロンチウム(SrTiO_3)、酸化タングステン(WO_3)、酸化ビスマス(Bi_2O_3)、および酸化鉄(Fe_2O_3)から選択される1種または2種以上の物質であることが好ましく、中でも請求項11に記載するように、上記光触媒が酸化チタン(TiO_2)であることが好ましい。これは、二酸化チタンのバンドギャップエネルギーが高いため光触媒として有効であり、かつ化学的にも安定で毒性もなく、入手も容易だからである。

【0020】また、請求項12に記載するように、請求

項1から請求項11までのいずれかの請求項に記載のパターン形成体の製造方法で得られたパターン形成体の特性変化層上に付与された官能基が、生体物質と結合する生体物質結合性を有する官能基であることを特徴とするバイオチップ用基材の製造方法を提供することができる。上記官能基が、生体物質結合性を有するものであることにより、パターン状に付与された官能基に生体物質を結合させることにより、高精細なバイオチップを容易に形成することができる。

【0021】また、請求項13に記載するように、請求項1から請求項11までのいずれかの請求項に記載のパターン形成体の製造方法で得られたパターン形成体の基体が、流体を流すための凹部を有し、少なくとも上記凹部内の高分子材料からなる特性変化層表面に、上記パターン形成工程において所定の官能基がパターン状に付与されていることを特徴とするマイクロ流体チップ用基材の製造方法を提供する。マイクロ流体チップ用基材の流体の流路となる凹部表面に、流体の流れを制御するような官能基を付与することにより、容易に流体を制御することが可能なマイクロ流体チップ用基材とすることができる。

【0022】さらに、請求項14に記載するように、請求項1から請求項11までのいずれかの請求項に記載のパターン形成体の製造方法で得られたパターン形成体の特性変化層上に付与された官能基が、無電解めっき用触媒と付着する無電解めっき用触媒付着性を有する官能基であり、上記高分子が電気絶縁性であることを特徴とする導電性パターン形成用基材の製造方法を提供する。上記官能基が、無電解めっき用触媒付着性を有するものであれば、パターン状に形成された脱保護官能基に、無電解めっき用触媒を付着させることにより、高精細な導電性パターンを容易に形成することができる。

【0023】本発明においては、請求項15に記載するように、請求項12に記載のバイオチップ用基材の製造方法において得られるバイオチップ用基材の官能基に対して、生体物質を結合する工程を有することを特徴とするバイオチップの製造方法を提供する。本発明の方法によれば、高密度なバイオチップを比較的容易に得ることが可能である。

【0024】本発明においては、さらに請求項16に記載するように、請求項13に記載のマイクロ流体チップ用基材の製造方法によって得られるマイクロ流体チップ用基材と、貼り合せ基材とを貼り合わせる工程を有することを特徴とするマイクロ流体チップの製造方法を提供する。上述したように、本発明の製造方法によれば、凹部内への流体を制御するための官能基の導入が極めて容易に行うことが可能となる。

【0025】本発明においては、さらにまた、請求項17に記載するように、請求項14に記載の導電性パターン形成用基材の製造方法によって得られる導電性パター

10

20

30

40

50

ン形成用基材の官能基に対して、無電解めっき用触媒を付着させる触媒付着工程と、上記触媒付着工程によりパターン状に無電解めっき用触媒が付着した基材に対して無電解めっきを行う無電解めっき工程とを有することを特徴とする導電性パターンの製造方法を提供する。本発明の方法によれば、高精細な導電性パターンを容易に得ることができる。

【0026】

【発明の実施の形態】まず、本発明のパターン形成体の製造方法について説明する。本発明のパターン形成体の製造方法は、高分子材料からなる特性変化層を有するパターン形成体用基板を調製するパターン形成体用基板調製工程と、光触媒を含有する光触媒含有層および基体を有する光触媒含有層側基板と、上記特性変化層とを、200 μ m以下となるように間隙をおいて配置した後、所定方向からエネルギーを照射することにより、上記高分子材料からなる特性変化層表面にパターン状に官能基を付与するパターン形成工程とを有することを特徴とするものである。

【0027】また、本発明においては、光触媒を含有する光触媒含有層および基材を有する光触媒含有層側基板を調整する光触媒含有層側基板調整工程を有してもよく、この場合、光触媒を含有する光触媒含有層および基材を有する光触媒含有層側基板を調整する光触媒含有層側基板調整工程と、上記光触媒含有層中の光触媒の作用により表面の特性が変化する特性変化層を有するパターン形成体用基板を調製するパターン形成体用基板調製工程と、上記光触媒含有層および前記特性変化層を、200 μ m以下となるように間隙をおいて配置した後、所定方向からエネルギーを照射することにより、上記特性変化層表面に特性の変化したパターンを形成するパターン形成工程とを有することを特徴とするパターン形成体の製造方法であって、上記パターン形成体用基板が、高分子系からなる特性変化層から形成されており、上記パターン形成工程において、上記高分子材料からなる特性変化層表面にパターン状に官能基を付与するものである。

【0028】本発明のパターン形成体の製造方法においては、光触媒含有層および特性変化層を所定の間隙を有するように配置した後、所定方向からエネルギー照射することにより、光触媒含有層中の光触媒の作用により、光触媒含有層に面しかつ露光した部分の特性変化層に反応点が形成され、雰囲気中の物質等と反応することにより、特性変化層表面に官能基が付与されたパターンが形成される。したがって、パターン形成に際して露光後の現像・洗浄等の後処理が不要となるので、従来より少ない工程で、かつ安価に官能基が付与されたことにより特性の異なるパターンを形成することができる。そして、この特性変化層の材料および付与する官能基を選択することにより、様々な用途に用いることができるパタ

ーン形成体とすることができる。

【0029】さらに、本発明においては、特性変化層上の特性を光触媒含有層中の光触媒の作用により変化させた後、光触媒含有層側基板を取り外してパターン形成体側基板をパターン形成体としたものであるため、得られるパターン形成体には必ずしも光触媒が含有されている必要がない。したがって、得られるパターン形成体が光触媒の作用により経時的に劣化するという不具合を防止することができる。

10 【0030】このような、本発明のパターン形成体の製造方法について、図面を用いて具体的に説明する。図1は、本発明のパターン形成体の製造方法の一例を示すものである。

【0031】この例においては、まず、基材1上に光触媒含有層2が形成されてなる光触媒含有層側基板3と、基体4上に特性変化層5が形成されてなるパターン形成体用基板6とを調整する(図1(a))。

20 【0032】次に、図1(b)に示すように、上記光触媒含有層側基板3とパターン形成体用基板6とを、それぞれの光触媒含有層2および特性変化層5が所定の間隔を有するように配置した後、必要とされるパターンが描かれたフォトマスク7を用い、これを介して紫外光8を光触媒含有層側基板3側から照射する。これにより、図1(c)に示すように、特性変化層5表面に官能基が付与されたことにより特性が異なる領域9からなるパターンが形成される(パターン形成工程)。

30 【0033】なお、この際、光触媒含有層2と特性変化層5とは、図1では所定の間隔をおいて配置されているが、本発明においては、必要であれば物理的に密着状態で接触するようにしてもよい。

【0034】また、本発明においては、上記パターン形成工程の際に、上記間隙中に官能基を導入するための官能基導入物質を導入してもよい。これにより、目的とする官能基を特性変化層表面に導入することが可能となり、またこの官能基導入物質の種類を変えることにより、様々な用途に用いることが可能なパターン形成体を形成することが可能となるからである。

40 【0035】また、上記紫外線の照射は、上記例ではフォトマスク7を介したものであるが、後述するように光触媒含有層がパターン状に形成されたものや、光触媒含有層側基板内に遮光部(光触媒含有層側遮光部)が形成されたものを用いてもよく、この場合は、フォトマスク7等を用いることなく、全面に露光することになる。

【0036】そして、上記パターン形成体用基板6上から光触媒含有層側基板を外す工程が行われ(図1

(d))、表面に特性が変化したパターンを有するパターン形成体6を得ることができる。

【0037】このような本発明のパターン形成体の製造方法について、各工程毎に詳細に説明する。

50 【0038】1. パターン形成体用基板調製工程

まず、本発明におけるパターン形成体用基板調整工程について説明する。本発明におけるパターン形成体用基板調製工程とは、高分子材料からなる特性変化層を有するパターン形成体用基板を調製する工程である。

【0039】本発明に用いられる特性変化層は、例えば高分子材料からなるフィルムや、高分子材料からなる成形品等がパターン形成体用基板となるものであり、必要に応じて基体上に高分子材料が積層されたものであってもよい。

【0040】本発明においては、後述するパターン形成工程において、表面に種々の官能基が導入されることができる高分子材料であれば特に限定されるものではない。具体的には、ポリエチレン、ポリカーボネート、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリエステル、ポリビニルフロライド、アセタール樹脂、ナイロン、ABS、PTFE、メタクリル樹脂、フェノール樹脂、ポリ弗化ビニリデン、ポリオキシメチレン、ポリビニルアルコール、ポリ塩化ビニル、ポリエチレンテレフタレート、シリコン、セルロース、ゴム、ポリビニルアルコール、ナイロン等を挙げることができる。

【0041】また、基体上に高分子材料からなる特性変化層が形成されている場合の特性変化層として用いられる材料としては、例えば4-アジドベンゾイルオキシ基を有するアルカンチオール単分子膜等が挙げられる。

【0042】また、このような特性変化層が形成される基体としては、シリコンウェハ、金属、クォーツ、ガラス、ダイヤモンド、ダイヤモンドライクカーボン(DLC)、アルミナ、高分子材料などを用いることができ、これらは後述する用途に応じて適宜選択されて用いられるものである。

【0043】また、用いられる基体の形状としては、特に制限されるものではなく、これも後述する用途に応じて好適な形状とすることが可能であり、具体的には、用途がバイオチップ等の場合は板状のものが好適に用いられ、用途がマイクロ流体チップである場合は、所定の凹部が形成されたものを用いることができる。

【0044】本発明においては、パターン形成体用基板にパターン形成体用基板側遮光部をパターン状に形成したものをを用いることが可能である。

【0045】この場合は、後述するパターン形成工程におけるエネルギー照射を、パターン形成体用基板側から行う必要が生じることから、パターン形成体用基板が透明であることが必要である。

【0046】このようパターン形成体用基板側遮光部の形成方法は、特に限定されるものではなく、パターン形成体用基板側遮光部の形成面の特性や、必要とするエネルギーに対する遮蔽性等に応じて適宜選択されて用いられる。

【0047】例えば、スパッタリング法、真空蒸着法等により厚み1000~2000Å程度のクロム等の金属

薄膜を形成し、この薄膜をパターニングすることにより形成されてもよい。このパターニングの方法としては、スパッタ等の通常のパターニング方法を用いることができる。

【0048】また、樹脂バインダ中にカーボン微粒子、金属酸化物、無機顔料、有機顔料等の遮光性粒子を含有させた層をパターン状に形成する方法であってもよい。用いられる樹脂バインダとしては、ポリイミド樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、ポリアクリルアミド、ポリビニルアルコール、ゼラチン、カゼイン、セルロース等の樹脂を1種または2種以上混合したものや、感光性樹脂、さらにはO/Wエマルジョン型の樹脂組成物、例えば、反応性シリコンをエマルジョン化したもの等を用いることができる。このような樹脂製遮光部の厚みとしては、0.5~10μmの範囲内で設定することができる。このよう樹脂製遮光部のパターニングの方法は、フォトリソ法、印刷法等一般的に用いられている方法を用いることができる。

【0049】2. パターン形成工程

次に、本発明におけるパターン形成工程について説明する。本発明のパターン形成工程は、光触媒を含有する光触媒含有層および基体を有する光触媒含有層側基板における上記光触媒含有層と上記特性変化層とを、所定の間隙をおいて配置した後、所定の方向からエネルギーを照射することにより、上記高分子材料からなる特性変化層表面にパターン状に官能基を付与する工程である。

【0050】以下、本工程の各構成について説明する。

【0051】(光触媒含有層側基板) まず、本発明に用いられる光触媒含有層側基板について説明する。本発明に用いられる光触媒含有層側基板とは、光触媒を含有する光触媒含有層および基材を有するものである。本発明において用いられる光触媒含有層側基板は、このように、少なくとも光触媒含有層と基材とを有するものであり、通常は基材上に所定の方法で形成された薄膜状の光触媒含有層が形成されてなるものである。また、この光触媒含有層側基板には、パターン状に形成された光触媒含有層側遮光部が形成されたものも用いることができる。以下、光触媒含有層側基板の各構成について説明する。

【0052】a. 光触媒含有層

本発明に用いられる光触媒含有層は、光触媒含有層中の光触媒が、対象とする特性変化層の特性を変化させるような構成であれば、特に限定されるものではなく、光触媒とバインダとから構成されているものであってもよいし、光触媒単体で製膜されたものであってもよい。また、その表面の濡れ性は特に親液性であっても撥液性であってもよい。

【0053】本発明において用いられる光触媒含有層は、例えば上記図1(a)等を示すように、基材1上に全面に形成されたものであってもよいが、例えば図2に

示すように、基材1上に光触媒含有層2がパターン上に形成されたものであってもよい。

【0054】このように光触媒含有層をパターン状に形成することにより、後述するパターン形成工程において説明するように、光触媒含有層を特性変化層と所定の間隔において配置させてエネルギーを照射する際に、フォトマスク等を用いるパターン照射をする必要がなく、全面に照射することにより、特性変化層上に官能基が付与されることにより特性の変化したパターンを形成することができる。

【0055】この光触媒処理層のパターニング方法は、特に限定されるものではないが、例えばフォトリソグラフィ法等により行うことが可能である。

【0056】また、実際に光触媒含有層に面する特性変化層上の部分のみに官能基が付与され、特性が変化するものであるため、エネルギーの照射方向は上記光触媒含有層と特性変化層とが面する部分にエネルギーが照射されるものであれば、いかなる方向から照射されてもよく、さらには、照射されるエネルギーも特に平行光等の平行なものに限定されないという利点を有するものとなる。

【0057】このような光触媒含有層における、後述するような二酸化チタンに代表される光触媒の作用機構は、必ずしも明確なものではないが、光の照射によって生成したキャリアが、近傍の化合物との直接反応、あるいは、酸素、水の存在下で生じた活性酸素種によって、有機物の化学構造に変化を及ぼすものと考えられている。本発明においては、このキャリアが光触媒含有層近傍に配置される特性変化層中の化合物に作用を及ぼすものであると思われる。

【0058】本発明で使用する光触媒としては、光半導体として知られる例えば二酸化チタン(TiO_2)、酸化亜鉛(ZnO)、酸化スズ(SnO_2)、チタン酸ストロンチウム(SrTiO_3)、酸化タングステン(WO_3)、酸化ビスマス(Bi_2O_3)、および酸化鉄(Fe_2O_3)を挙げることができ、これらから選択して1種または2種以上を混合して用いることができる。

【0059】本発明においては、特に二酸化チタンが、バンドギャップエネルギーが高く、化学的に安定で毒性もなく、入手も容易であることから好適に使用される。二酸化チタンには、アナターゼ型とルチル型があり本発明ではいずれも使用することができるが、アナターゼ型の二酸化チタンが好ましい。アナターゼ型二酸化チタンは励起波長が380nm以下にある。

【0060】このようなアナターゼ型二酸化チタンとしては、例えば、塩酸解膠型のアナターゼ型チタニアゾル(石原産業(株)製STS-02(平均粒径7nm)、石原産業(株)製ST-K01)、硝酸解膠型のアナターゼ型チタニアゾル(日産化学(株)製TA-15(平均粒径12nm))等を挙げることができる。

【0061】光触媒の粒径は小さいほど光触媒反応が効果的に起こるので好ましく、平均粒径が50nm以下が好ましく、20nm以下の光触媒を使用するのが特に好ましい。

【0062】本発明における光触媒含有層は、上述したように光触媒単独で形成されたものであってもよく、またバインダと混合して形成されたものであってもよい。

【0063】光触媒のみからなる光触媒含有層の場合は、特性変化層上の特性の変化に対する効率が向上し、処理時間の短縮化等のコスト面で有利である。一方、光触媒とバインダとからなる光触媒含有層の場合は、光触媒含有層の形成が容易であるという利点を有する。

【0064】光触媒のみからなる光触媒含有層の形成方法としては、例えば、スパッタリング法、CVD法、真空蒸着法等の真空製膜法を用いる方法を挙げることができる。真空製膜法により光触媒含有層を形成することにより、均一な膜でかつ光触媒のみを含有する光触媒含有層とすることが可能であり、これにより特性変化層上の特性を均一に変化させることが可能であり、かつ光触媒のみからなることから、バインダを用いる場合と比較して効率的に特性変化層上の特性を変化させることが可能となる。

【0065】また、光触媒のみからなる光触媒含有層の形成方法としては、例えば光触媒が二酸化チタンの場合は、基材上に無定形チタニアを形成し、次いで焼成により結晶性チタニアに相変化させる方法等が挙げられる。ここで用いられる無定形チタニアとしては、例えば四塩化チタン、硫酸チタン等のチタンの無機塩の加水分解、脱水縮合、テトラエトキシチタン、テトライソプロポキシチタン、テトラ-n-プロポキシチタン、テトラブトキシチタン、テトラメトキシチタン等の有機チタン化合物を酸存在下において加水分解、脱水縮合によって得ることができる。次いで、400℃～500℃における焼成によってアナターゼ型チタニアに変性し、600℃～700℃の焼成によってルチル型チタニアに変性することができる。

【0066】また、バインダを用いる場合は、バインダの主骨格が上記の光触媒の光励起により分解されないような高い結合エネルギーを有するものが好ましく、例えばオルガノポリシロキサン等を挙げることができる。

【0067】このようにオルガノポリシロキサンをバインダとして用いた場合は、上記光触媒含有層は、光触媒とバインダであるオルガノポリシロキサンとを必要に応じて他の添加剤とともに溶剤中に分散して塗布液を調製し、この塗布液を基材上に塗布することにより形成することができる。使用する溶剤としては、エタノール、イソプロパノール等のアルコール系の有機溶剤が好ましい。塗布はスピコート、スプレーコート、ディップコート、ロールコート、ビードコート等の公知の塗布方法により行うことができる。バインダとして紫外線硬化型

の成分を含有している場合、紫外線を照射して硬化処理を行うことにより光触媒含有層を形成することかできる。

【0068】また、バインダとして無定形シリカ前駆体を用いることができる。この無定形シリカ前駆体は、一般式 SiX_4 で表され、Xはハロゲン、メトキシ基、エトキシ基、またはアセチル基等であるケイ素化合物、それらの加水分解物であるシラノール、または平均分子量3000以下のポリシロキサンが好ましい。

【0069】具体的には、テトラエトキシシラン、テトライソプロポキシシラン、テトラ n -プロポキシシラン、テトラブトキシシラン、テトラメトキシシラン等が挙げられる。また、この場合には、無定形シリカの前駆体と光触媒の粒子とを非水性溶媒中に均一に分散させ、基材上に空気中の水分により加水分解させてシラノールを形成させた後、常温で脱水縮重合することにより光触媒含有層を形成できる。シラノールの脱水縮重合を100℃以上で行えば、シラノールの重合度が増し、膜表面の強度を向上できる。また、これらの結着剤は、単独あるいは2種以上を混合して用いることができる。

【0070】バインダを用いた場合の光触媒含有層中の光触媒の含有量は、5～60重量%、好ましくは20～40重量%の範囲で設定することができる。また、光触媒含有層の厚みは、0.05～10 μm の範囲内が好ましい。

【0071】また、光触媒含有層には上記の光触媒、バインダの他に、界面活性剤を含有させることができる。具体的には、日光ケミカルズ(株)製NIKKOL B L、BC、BO、BBの各シリーズ等の炭化水素系、デュポン社製ZONYL FSN、FSO、旭硝子(株)製サーフロンS-141、145、大日本インキ化学工業(株)製メガファックF-141、144、ネオス(株)製フタージェントF-200、F251、ダイキン工業(株)製ユニダインDS-401、402、スリーエム(株)製フロラードFC-170、176等のフッ素系あるいはシリコン系の非イオン界面活性剤を挙げることかでき、また、カチオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤、両性界面活性剤を用いることもできる。

【0072】さらに、光触媒含有層には上記の界面活性剤の他にも、ポリビニルアルコール、不飽和ポリエステル、アクリル樹脂、ポリエチレン、ジアリルフタレート、エチレンプロピレンジエンモノマー、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリウレタン、メラミン樹脂、ポリカーボネート、ポリ塩化ビニル、ポリアミド、ポリイミド、スチレンブタジエンゴム、クロロプレンゴム、ポリプロピレン、ポリブチレン、ポリスチレン、ポリ酢酸ビニル、ポリエステル、ポリブタジエン、ポリベンゾイミダゾール、ポリアクリルニトリル、エピクロロヒドリン、ポリサルファイド、ポリイソプレン等のオリゴマ

一、ポリマー等を含有させることができる。

【0073】b. 基材

本発明においては、図1(a)に示すように、光触媒含有層側基板3は、少なくとも基材1とこの基材1上に形成された光触媒含有層2とを有するものである。

【0074】この際、用いられる基材を構成する材料は、後述するパターン形成工程におけるエネルギーの照射方向や、得られるパターン形成体が透明性を必要とするか等により適宜選択される。

【0075】すなわち、例えばパターン形成体が不透明なものを基体として用いる場合においては、エネルギー照射方向は必然的に光触媒含有層側基板側からとなり、図1(b)に示すように、フォトマスク7を光触媒含有層側基板3側に配置して、エネルギー照射をする必要がある。また、後述するように光触媒含有層側基板に光触媒含有層側遮光部を予め所定のパターンで形成しておき、この光触媒含有層側遮光部を用いてパターンを形成する場合においても、光触媒含有層側基板側からエネルギーを照射する必要がある。このような場合、基材は透明性を有するものであることが必要となる。

【0076】一方、パターン形成体が透明である場合であれば、パターン形成体用基板側にフォトマスクを配置してエネルギーを照射することも可能である。また、後述するようにこのパターン形成体用基板内にパターン形成体側遮光部を形成する場合は、パターン形成体用基板側からエネルギーを照射する必要がある。このような場合においては、基材の透明性は特に必要とされない。

【0077】また本発明に用いられる基材は、可撓性を有するもの、例えば樹脂製フィルム等であってもよいし、可撓性を有さないもの、例えばガラス基板等であってもよい。これは、後述するパターン形成工程におけるエネルギー照射方法により適宜選択されるものである。

【0078】このように、本発明における光触媒含有層側基板に用いられる基材は特にその材料を限定されるものではないが、本発明においては、この光触媒含有層側基板は、繰り返し用いられるものであることから、所定の強度を有し、かつその表面が光触媒含有層との密着性が良好である材料が好適に用いられる。

【0079】具体的には、ガラス、セラミック、金属、プラスチック等を挙げることができる。

【0080】なお、基材表面と光触媒含有層との密着性を向上させるために、基材上にアンカー層を形成するようにしてもよい。このようなアンカー層としては、例えば、シラン系、チタン系のカップリング剤等を挙げることができる。

【0081】c. 光触媒含有層側遮光部

本発明に用いられる光触媒含有層側基板には、パターン状に形成された光触媒含有層側遮光部が形成されたものを用いても良い。このように光触媒含有層側遮光部を有する光触媒含有層側基板を用いることにより、露光に際

して、フォトマスクを用いたり、レーザ光による描画照射を行う必要がない。したがって、光触媒含有層側基板とフォトマスクとの位置合わせが不要であることから、簡便な工程とすることが可能であり、また描画照射に必要な高価な装置も不必要であることから、コスト的に有利となるという利点を有する。

【0082】このような光触媒含有層側遮光部を有する光触媒含有層側基板は、光触媒含有層側遮光部の形成位置により、下記の二つの実施態様とすることができ

【0083】一つが、例えば図3に示すように、基材1上に光触媒含有層側遮光部12を形成し、この光触媒含有層側遮光部12上に光触媒含有層2を形成して、光触媒含有層側基板3とする実施態様である。もう一つは、例えば図4に示すように、基材1上に光触媒含有層2を形成し、その上に光触媒含有層側遮光部12を形成して光触媒含有層側基板3とする実施態様である。

【0084】いずれの実施態様においても、フォトマスクを用いる場合と比較すると、光触媒含有層側遮光部が、上記光触媒含有層と特性変化層とが間隙をもって位置する部分の近傍に配置されることになるので、基材内等におけるエネルギーの散乱の影響を少なくすることができることから、エネルギーのパターン照射を極めて正確に行うことが可能となる。

【0085】さらに、上記光触媒含有層上に光触媒含有層側遮光部を形成する実施態様においては、光触媒含有層と特性変化層とを所定の間隙をおいて配置する際に、この光触媒含有層側遮光部の膜厚をこの間隙の幅と一致させておくことにより、上記光触媒含有層側遮光部を上記間隙を一定のものとするためのスペーサとしても用いることができるという利点を有する。

【0086】すなわち、所定の間隙をおいて上記光触媒含有層と特性変化層とを接触させた状態で配置する際に、上記光触媒含有層側遮光部と特性変化層とを密着させた状態で配置することにより、上記所定の間隙を正確とすることが可能となり、そしてこの状態で光触媒含有層側基板からエネルギーを照射することにより、特性変化層上にパターンを精度良く形成することが可能となるのである。

【0087】本発明に用いられる光触媒含有層側遮光部の形成方法については、上述したパターン形成体用基板における遮光部の形成方法と同様であるので、ここでの説明は省略する。

【0088】なお、上記説明においては、光触媒含有層側遮光部の形成位置として、基材と光触媒含有層との間、および光触媒含有層表面の二つの場合について説明したが、その他、基材の光触媒含有層が形成されていない側の表面に光触媒含有層側遮光部を形成する態様も採ることが可能である。この態様においては、例えばフォトマスクをこの表面に着脱可能な程度に密着させる場合等が考えられ、パターン形成体を小ロットで変更するよ

うな場合に好適に用いることができる。

【0089】d. プライマー層

次に、本発明の光触媒含有層側基板に用いられるプライマー層について説明する。本発明において、上述したように基材上に光触媒含有層側遮光部をパターン状に形成して、その上に光触媒含有層を形成して光触媒含有層側基板とする場合においては、上記光触媒含有層側遮光部と光触媒含有層との間にプライマー層を形成してもよい。

【0090】このプライマー層の作用・機能は必ずしも明確なものではないが、光触媒含有層側遮光部と光触媒含有層との間にプライマー層を形成することにより、プライマー層は光触媒の作用による特性変化層の特性変化を阻害する要因となる光触媒含有層側遮光部および光触媒含有層側遮光部間に存在する開口部からの不純物、特に、光触媒含有層側遮光部をパターンニングする際に生じる残渣や、金属、金属イオン等の不純物の拡散を防止する機能を示すものと考えられる。したがって、プライマー層を形成することにより、高感度で特性変化の処理が進行し、その結果、高解像度のパターンを得ることが可能となるのである。

【0091】なお、本発明においてプライマー層は、光触媒含有層側遮光部のみならず光触媒含有層側遮光部間に形成された開口部に存在する不純物が光触媒の作用に影響することを防止するものであるので、プライマー層は開口部を含めた光触媒含有層側遮光部全面にわたって形成されていることが好ましい。

【0092】本発明におけるプライマー層は、光触媒含有層側基板の光触媒含有層側遮光部と光触媒含有層とが接触しないようにプライマー層が形成された構造であれば特に限定されるものではない。

【0093】このプライマー層を構成する材料としては、特に限定されるものではないが、光触媒の作用により分解されにくい無機材料が好ましい。具体的には無定形シリカを挙げることができる。このような無定形シリカを用いる場合には、この無定形シリカの前駆体は、一般式 SiX_4 で示され、Xはハロゲン、メトキシ基、エトキシ基、またはアセチル基等であるケイ素化合物であり、それらの加水分解物であるシラノール、または平均分子量3000以下のポリシロキサンが好ましい。

【0094】また、プライマー層の膜厚は、0.001 μm から1 μm の範囲内であることが好ましく、特に0.001 μm から0.1 μm の範囲内であることが好ましい。

【0095】(パターンの形成) 次に、本発明のパターンの形成について説明する。本発明のパターン形成工程においては、上述した光触媒含有層および特性変化層を200 μm 以下となるように間隙をおいて配置した後、所定方向からエネルギーを照射し、上記高分子材料からなる特性変化層表面にパターン状に官能基が付与され

る。

【0096】本発明において上記間隙は、パターン精度および特性変化層上の特性の変化の効率の面を考慮して、 100μ 以下、特に $0.2\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$ の範囲内とすることが好ましい。

【0097】このように光触媒含有層と特性変化層表面とを所定の間隔で離して配置することにより、酸素と水および光触媒作用により生じた活性酸素種が脱着しやすくなる。すなわち、上記範囲より光触媒含有層と特性変化層との間隔を狭くした場合は、上記活性酸素種の脱着がしにくくなり、結果的に特性の変化速度を遅くしてしまう可能性があることから好ましくなく、上記範囲より間隔を離して配置した場合は、生じた活性酸素種が特性変化層に届き難くなり、この場合も特性の変化速度を遅くしてしまう可能性があることから好ましくないのである。

【0098】本発明においては、このような間隙をおいた配置状態は、少なくとも露光の間だけ維持されればよい。

【0099】このような極めて狭い間隙を均一に形成して光触媒含有層と特性変化層とを配置する方法としては、例えばスペーサを用いる方法を挙げることができる。そして、このようにスペーサを用いることにより、均一な間隙を形成することができると共に、このスペーサが接触する部分は、光触媒の作用が特性変化層表面に及ばないことから、このスペーサを上述したパターンと同様のパターンを有するものとすることにより、特性変化層上に所定のパターンを形成することが可能となる。ここで、上記パターンは、全面に形成されたものであってもよい。

【0100】本発明においては、このようなスペーサを一つの部材として形成してもよいが、工程の簡略化等のため、上記光触媒含有層側基板の欄で説明したように、光触媒含有層側基板の光触媒含有層表面に形成することが好ましい。なお、上記光触媒含有層側基板調製工程における説明においては、光触媒含有層側遮光部として説明したが、本発明においては、このようなスペーサは特性変化層表面に光触媒の作用が及ばないように表面を保護する作用を有すればよいものであることから、特に照射されるエネルギーを遮蔽する機能を有さない材料で形成されたものであってもよい。

【0101】次に、上述したような接触状態を維持した状態で、接触する部分へのエネルギー照射が行われる。なお、本発明でいうエネルギー照射（露光）とは、光触媒含有層により特性変化層表面に官能基を付与することによって、特性を変化させることが可能ないかなるエネルギー線の照射をも含む概念であり、可視光の照射に限定されるものではない。

【0102】通常このような露光に用いる光の波長は、 400nm 以下の範囲、好ましくは 380nm 以下の範

囲から設定される。これは、上述したように光触媒含有層に用いられる好ましい光触媒が二酸化チタンであり、この二酸化チタンにより光触媒作用を活性化させるエネルギーとして、上述した波長の光が好ましいからである。

【0103】このような露光に用いることができる光源としては、水銀ランプ、メタルハライドランプ、キセノンランプ、エキシマランプ、その他種々の光源を挙げることができる。

10 【0104】上述したような光源を用い、フォトマスクを介したパターン照射により行う方法の他、エキシマ、YAG等のレーザを用いてパターン状に描画照射する方法を用いることも可能である。

【0105】また、露光に際してのエネルギーの照射量は、特性変化層表面が光触媒含有層中の光触媒の作用により特性変化層表面の特性の変化が行われるのに必要な照射量とする。

20 【0106】この際、光触媒含有層を加熱しながら露光することにより、感度を上昇させることが可能となり、効率的な特性の変化を行うことができる点で好ましい。具体的には $30^{\circ}\text{C}\sim 80^{\circ}\text{C}$ の範囲内で加熱することが好ましい。

【0107】本発明における露光方向は、光触媒含有層側遮光部もしくはパターン形成体用基板側遮光部が形成されているか否か等のパターンの形成方法や、光触媒含有層側基板もしくはパターン形成体用基板が透明であるか否かにより決定される。

30 【0108】すなわち、光触媒含有層側遮光部が形成されている場合は、光触媒含有層側基板側から露光が行われる必要があり、かつこの場合は光触媒含有層側基板が照射されるエネルギーに対して透明である必要がある。なお、この場合、光触媒含有層上に光触媒含有層側遮光部が形成され、かつこの光触媒含有層側遮光部を上述したようなスペーサとしての機能を有するように用いた場合においては、露光方向は光触媒含有層側基板側からでもパターン形成体用基板側からであってもよい。

40 【0109】一方、パターン形成体用基板側遮光部が形成されている場合は、パターン形成体用基板側から露光が行われる必要があり、かつこの場合は、パターン形成体用基板が照射されるエネルギーに対して透明である必要がある。なお、この場合も、特性変化層上にパターン形成体用基板側遮光部が形成され、このパターン形成体用基板側遮光部が上述したようなスペーサとしての機能を有するように用いられた場合、露光方向は光触媒含有層側基板側からでもパターン形成体用基板側からであってもよい。

50 【0110】また、光触媒含有層がパターン状に形成されている場合における露光方向は、上述したように、光触媒含有層と特性変化層とが接触する部分にエネルギーが照射されるのであればいかなる方向から照射されても

よい。

【0111】同様に、上述したスペーサを用いる場合も、接触する部分にエネルギーが照射されるのであればいかなる方向から照射されてもよい。

【0112】フォトマスクを用いる場合は、フォトマスクが配置された側からエネルギーが照射される。この場合は、フォトマスクが配置された側の基板、すなわち光触媒含有層側基板もしくはパターン形成体用基板のいずれかが透明である必要がある。

【0113】上述したようなエネルギー照射が終了すると、光触媒含有層側基板が特性変化層との接触位置から離され、これにより図1(d)に示すように官能基が付与された特性変化領域9からなるパターンが特性変化層5上に形成される。

【0114】本発明においては、特性変化層が高分子材料で構成されており、エネルギー照射に伴う光触媒的作用により、エネルギー照射された領域の高分子材料表面に反応点が形成され、その反応点と雰囲気中の物質とが反応し、表面に官能基が付与される。これにより、所定の官能基をその表面に有するパターンが高分子材料表面、すなわち特性変化層表面に形成されるのである。一方、エネルギー照射されていない領域においては、高分子材料表面に反応点が形成されないことから、雰囲気中の物質と反応が行われないことから、特性変化層表面にパターン状に特性の変化した所定の官能基を有するパターンが形成されるのである。

【0115】本発明においては、上記エネルギー照射時に、上記間隙中に官能基導入用物質を導入することが可能である。これにより、目的とする官能基を上記特性変化層上に付与することが可能となるからである。

【0116】ここで、官能基導入用物質の導入とは、上記特性変化層上に付与する官能基を有する物質を光触媒含有層と特性変化層との間に存在させることであり、官能基導入物質は、気相に含まれていてもよく、液相に含まれているものであってもよい。また、その導入方法等は、その官能基導入物質の種類により適宜選択され、特に限定されるものではなく、具体的には、例えば上記官能基導入物質が気相に含まれている場合には、その気相の雰囲気としたチャンバー内で行う方法や、ガスを導入する方法等が挙げられる。また、上記官能基導入物質が液相に含まれている場合には官能基導入物質が溶けている水や石油系の溶媒等を、光触媒含有層と特性変化層間に薄膜で介在させて行う方法等が挙げられる。

【0117】本発明の官能基導入物質としては例えば、酸素が挙げられ、これによりカルボニル基、ヒドロキシル基、カルボキシル基等を導入することが可能となる。

【0118】また、液体または気体のビニルモノマーも官能基導入物質として挙げられ、上記特性変化層と接触させた状態でエネルギー照射を行うことにより、グラフト重合が行われ、上記ビニルモノマーを導入することが

できるのである。

【0119】上記ビニルモノマーとして具体的には、気相系ではMAH、マレイミド(MI)およびアセナフレン等を用いることが可能である。また、混合モノマーも用いることが可能であり、具体的には、スチレン/アクリロニトリル、アリルアルコールあるいはグリシジルメタクリレート、MAH、あるいはマレイミド/スチレン、N-ビニルピロリドン、ビニルエーテル、あるいはベンジルメタクリレート等を用いることが可能である。

【0120】また、例えば4-アジドベンゾイルオキシ基を有するアルカンチオール単分子膜等を特性変化層として用いた場合には、ジアルキルアミンを官能基導入物質として導入し、エネルギー照射することにより、エネルギー照射した領域をヒドラジン化することが可能となるのである。

【0121】本発明においては、このように特定の官能基のパターンを表面に有するパターン形成体を得ることができるのであるが、このようなパターン形成体は、バイオチップ、マイクロ流体チップ、導電性パターン形成体等の用途に応用することが可能である。

【0122】3. 用途 上述したような本発明のパターン形成体の製造方法により得られるパターン形成体は、その特性変化層上に付与された官能基を有する種々のパターンを容易に形成することが可能である。本発明においては、上述したように、この官能基的作用により例えば、表面の親和性、濡れ性、粘着性等を変化させ、変化した部分、もしくは変化しなかった部分に種々の機能性材料を付着させて、種々の用途に用いることも可能となる。

【0123】本発明においては、パターン露光時の雰囲気中の物質の種類や濃度、圧力、触媒の存在等により、必要とする官能基を高分子材料からなる特性変化層表面に付与し、この付与された官能基を用いて種々の用途展開を行うものである。以下、上記パターン形成体における用途について説明する。

【0124】a. バイオチップ 例えば、光触媒的作用により特性変化層上に付与された官能基が、生体物質と結合する生体物質結合性を有する場合は、バイオチップとして用いることが可能である。

【0125】この場合は、上記パターン形成体における特性変化層上に、生体物質結合性を有する官能基を導入し、バイオチップ用基材を調製する。次いで、このバイオチップ用基材の上記生体物質結合性を有する官能基に対して、生体物質を結合、すなわち固定化することによりバイオチップとして用いることができるのである。

【0126】このようなバイオチップ表面では、特性変化層表面に付与された官能基が固定化層として働き、ここにDNAやタンパク質等の生体物質が固定化されて種々の用途に用いられるのである。

【0127】このような生体物質の固定化技術は、酵素

を不溶性担体に固定化したバイオリクターの研究開発において盛んに研究された固定化技術を応用することができる。その技術内容については、例えば、千畑一郎編、“固定化酵素”、講談社サイエンティフィック、1975及び、その参考文献に詳しい。

【0128】固定化方式としては、共有結合による固定化、イオン結合（静電的相互作用）による固定化、物理的吸着による固定化の3種に大別することができる。本発明に関する生体物質の固定化においては、一般的に基板上に生体物質を一層固定化する。そのため、生体物質の脱着があってはならず、この点で物理的吸着による固定化技術は不適である。よって、本発明に関する生体物質の固定化法としては、共有結合による固定化及びイオン結合（静電的相互作用）による固定化が適しているといえる。

【0129】共有結合による固定化においては、例えば特性変化層上に付与された官能基がカルボニル基（アルデヒド基）である場合は、生体物質のアミノ基と直接反応させていわゆる“シッフ塩基”を形成し固定化することができる。また、付与された官能基がアミノ基の場合は、生体物質と共に系中にグルタルアルデヒドなどの架橋剤を共存させて直接“シッフ塩基”を形成し固定化することができる。しかし、特性変化層上に付与された官能基あるいは生体物質の官能基のいずれかを活性化させた後に固定化反応させる技術の方が参考になる多様な報告例がある。この時、生体物質がタンパク質の場合は、活性化処理中に構造が損なわれるなど悪影響が生じる可能性があるため、一般に特性変化層上に付与された官能基を活性化させることが好ましい。

【0130】活性化法としては、特性変化層上に付与された官能基がアミノ基の場合はジアゾ化により活性化する方法、付与された官能基がカルボキシル基の場合はアジド化、クロリド化、イミド化、イソシアナート化などにより活性化する方法、水酸基の場合は臭化シアンで活性化する方法、エチルクロロフォルメートで活性化する方法などが挙げられる。

【0131】なお、バイオチップには、電気的読み取り法を用いる場合があり、このような場合は上記バイオチップ用基材表面に電極を形成する必要がある。この際には、後述する導電性パターン形成体の欄で説明する方法により電極を形成してもよく、また一般的なフォトリソグラフィ法等により形成するようにしてもよい。

【0132】b. マイクロ流体チップ本発明におけるパターン形成体は、マイクロ流体チップとしても用いることが可能である。この場合は、パターン形成体用の基体が、流体を流すための凹部を有する必要がある。この凹部の形成に際しては、例えば基体が有機高分子材料で構成されている場合は、上述した本発明のパターン形成体における特性変化層を除去して凹部を形成する方法を用いても良い。

【0133】本発明においては、この凹部内の分子が少なくとも特性変化層上に付与された官能基とされているマイクロ流体チップ用基材を調製する。

【0134】このようなマイクロ流体チップ用基材において、上述したように凹部内に付与される官能基は、凹部内の流体の流れを整流化する作用を有する場合や、凹部内で分析を行ったり、合成を行うことが可能な種々の機能を有するものである。したがって、このような官能基の中には極めて反応性の高いものもあり、通常このような官能基を有する材料を用いて成膜することは、例えば塗工液のゲル化等取り扱いが極めて困難となる場合がある。

【0135】本発明はこのような課題を解決したものであり、基材となる特性変化層を成膜後、上記パターン形成工程により、凹部内のみをパターン状にエネルギー照射することにより、凹部内のみに官能基を付与することから、形成や取扱いが容易であるという利点を有する。

【0136】また、このようなマイクロ流体チップ用基材は、貼り合せ基材と貼り合せることによりマイクロ流体チップとして用いることができる。ここで用いられる貼りあわせ基材は、上記マイクロ流体チップ用基材の凹部に相当する部位に凹部を有するものであってもよく、また平面状のものであってもよい。

【0137】なお、本発明においては、マイクロ流体チップ用基材側には、官能基を導入せず、貼り合せ基材側のみの特性変化層上に官能基を有するようにすることも可能である。また、貼り合せ基材側に凹部が形成されていてもよく、この場合も凹部内面の特性変化層上に官能基が付与されていることが好ましい。

【0138】さらに、このマイクロ流体チップには、電極を形成する必要がある場合があるが、この電極形成に関しても、後述するような本発明のパターン形成体の製造方法を応用した導電性パターン形成体の製造方法により形成してもよく、また通常のフォトリソグラフィ法を用いて形成してもよい。

【0139】c. 導電性パターン形成体本発明におけるパターン形成体は、導電性パターン形成体としても用いることが可能である。この場合、光触媒の作用により特性変化層上に付与された官能基が、無電解めっき用触媒と付着する無電解めっき用触媒付着性を有する官能基であり、上記基体が電気絶縁性を有する導電性パターン形成体用基板を調製する。

【0140】ここで無電解めっき用触媒付着性を有する官能基、およびこの官能基に無電解めっき用触媒を付着させる工程に関しては、例えばCharge Constrained Metallization (CCM) process（例えば、Mu-San Chen et al., Journal of The Electrochemical Society, vol. 146, 1421-1430, 1999; Mu-San Chen et al., ibid, vol. 147, 2607-2610, 2000）を参照することにより行うことが可能である。

【0141】上記文献の方法(以下、CCM法とする。)においては、官能基が露出したタイプの単分子膜形成材料を基板全面に形成し、その上に通常のフォトリソグラフィ法、すなわちレジスト塗布、露光、現像を経て単分子膜が露出したパターンを形成し、そこに無電解めっき用触媒を付着させる工程を含む手法である。このようなCCM法と本発明による方法とを比べれば、通常のレジストワークで消費される薬剤を使用しない点、またレジストワークフリーのため工程が簡略である、などの点で本発明は大きな利点を有するものである。

【0142】このような導電性パターン形成用基材の製造方法により得られる導電性パターン形成体用基材の、特性変化層上に付与された官能基に対して、無電解めっき用触媒を付着させ(上記CCMの文献を参照)、次いで、パターン状に無電解めっき用触媒が付着した状態で無電解めっきを行うことにより、表面に導電性のパターンを有する導電性パターン形成体を得ることができる。

【0143】また、無電解めっき層だけでは導電性が不十分である場合は、必要に応じて銅などの電解めっきを行う。また、さらに金などの無電解めっきを行う場合もある。

【0144】この導電性パターンは、種々の用途、例えばプリント配線基板、電気的検出法用DNAチップ、電気的検出法用タンパク質チップ、電気的検出法用細胞チップなどの電気的検出法用バイオチップ用機能性基板、電気泳動工程など電力の入力を必要とする化学チップ(Lab-on-a-Chip)、分析チップなどのマイクロ流体チップ用機能性基板等に用いることが可能となる。

【0145】なお、本発明においては、表面に導電性のパターンを形成するものであるため、基体は絶縁性を有するものである必要があり、この絶縁性の程度は、用いる導電性パターン形成体の用途に応じて決定されるものである。

【0146】なお、本発明は、上記実施形態に限定されるものではない。上記実施形態は、例示であり、本発明の特許請求の範囲に記載された技術的思想と実質的に同一な構成を有し、同様な作用効果を奏するものは、いかなるものであっても本発明の技術的範囲に包含される。

【0147】

【実施例】【実施例1】

1. 光触媒含有層側基板の形成

トリメトキシメチルシラン(GE東芝シリコン(株)製、TSL8113)5gと0.5規定塩酸を2.5gとを混合し、8時間攪拌した。これをイソプロピルアルコールにより10倍に希釈しプライマー層用組成物とした。

【0148】上記プライマー層用組成物を、100 μ mのライン&スペースのフォトマスク基板上にスピンコーターにより塗布し、150℃で10分間の乾燥処理を行うことにより、透明なプライマー層(厚み0.2 μ m)

を形成した。

【0149】次に、イソプロピルアルコール30gとトリメトキシメチルシラン(GE東芝シリコン(株)製、TSL8113)3gと光触媒無機コーティング剤であるST-K03(石原産業(株)製)20gとを混合し、100℃で20分間攪拌した。これをイソプロピルアルコールにより3倍に希釈し光触媒含有層用組成物とした。

【0150】上記光触媒含有層用組成物を、プライマー層が形成されたフォトマスク基板上にスピンコーターにより塗布し、150℃で10分間の乾燥処理を行うことにより、透明な光触媒含有層(厚み0.15 μ m)を形成した。

【0151】2. 特性変化層の形成

ポリカーボネートが主成分のユーピロンZ400(三菱ガス化学製)2gをジクロロメタン30gと112トリクロロエタン70gとに溶解し分解層除去層用組成物とした。

【0152】上記特性変化層用組成物を、ガラス基板上にスピンコーターにより塗布し、100℃で60分間の乾燥処理を行うことにより、透明な特性変化層(厚み1.0 μ m)を形成した。

【0153】3. パターン形成工程

光触媒含有層側基板とポリカーボネート層とをポリイミドフィルムをスペーサーとして50 μ mのギャップを設けて対向させた後、スペースにアンモニアガスを導入し、フォトマスク側から超高压水銀灯(波長365nm)により40mW/cm²の照度で300秒間露光した。

【0154】4. 評価

この基板をX線光電子分光法により、表面分析したところ、露光部分にのみマスクパターン状にアミノ基の導入が認められた。

【0155】このとき、未露光部と露光部の水との接触角を接触角測定器(協和界面科学(株)製CA-Z型)を用いて測定(マイクロシリンジから液滴を滴下して30秒後)した結果、それぞれ、72°と19°であった。

【0156】[比較例1]光触媒含有層が付いていないマスクを用いること以外は実施例1同様にパターンニングを行った結果、露光部のアミノ基の導入は認められず、また、接触角は露光部でも71°であった。

【0157】[実施例2]

1. 光触媒含有層側基板の形成

実施例1同様に光触媒含有層側基板を形成した。

【0158】2. 特性変化層の形成

厚さ200 μ mのポリプロピレンフィルムを用意した。

【0159】3. パターン形成工程

光触媒含有層側基板とポリプロピレンフィルムとをポリイミドフィルムをスペーサーとして50 μ mのギャップ

を設けて対向させた後、スペースに酸素ガスを導入し、フォトマスク側から超高圧水銀灯（波長365nm）により40mW/cm²の照度で200秒間露光した。

【0160】4. 評価

この基板をX線光電子分光法により、表面分析したところ、露光部分にのみマスクパターン状にカルボキシル基の導入が認められた。

【0161】このとき、未露光部と露光部の水との接触角を接触角測定器（協和界面科学（株）製CA-Z型）を用いて測定（マイクロシリンジから液滴を滴下して30秒後）した結果、それぞれ、88°と14°であった。

【0162】[比較例2]光触媒含有層が付いていないマスクを用いること以外は実施例2同様にパターンニングを行った結果、露光部のカルボキシル基の導入は認められず、また、接触角は露光部でも87°であった。

【0163】[実施例3]

1. 光触媒含有層側基板の形成

実施例1同様に光触媒含有層側基板を形成した。

【0164】2. 特性変化層の形成

実施例1同様にガラス基板上にポリカーボネート層を形成した。

【0165】3. パターン形成工程

光触媒含有層側基板とポリカーボネート層とをポリイミドフィルムをスペーサーとして50μmのギャップを設けて対向させた後、スペースに塩素ガスを導入し、フォトマスク側から超高圧水銀灯（波長365nm）により40mW/cm²の照度で400秒間露光した。

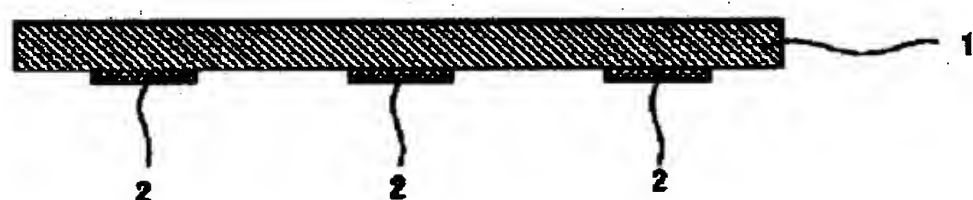
【0166】4. 評価

この基板をX線光電子分光法により、表面分析したところ、露光部分にのみマスクパターン状に塩素基の導入が認められた。

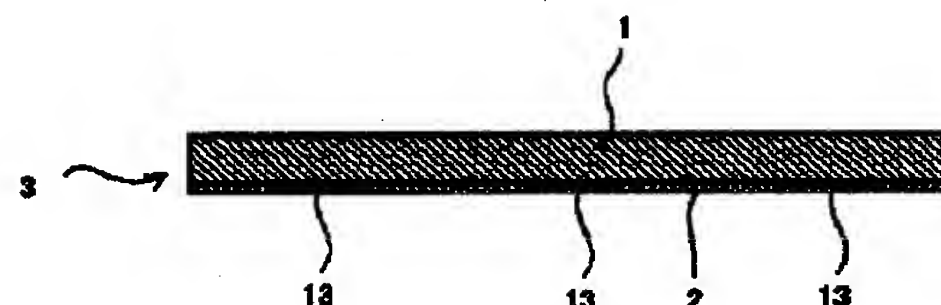
【0167】このとき、未露光部と露光部の水との接触角を接触角測定器（協和界面科学（株）製CA-Z型）を用いて測定（マイクロシリンジから液滴を滴下して30秒後）した結果、それぞれ、72°と24°であった。

【0168】[比較例3]光触媒含有層が付いていないマスクを用いること以外は実施例3同様にパターンニングを行った結果、露光部の塩素基の導入は認められず、また、接触角は露光部でも72°であった。

【図2】



【図3】



* 【0169】

【発明の効果】本発明によれば、エネルギー照射された領域においては、エネルギー照射に伴う光触媒の作用により、高分子材料からなる特性変化層上に反応点が形成され、例えば雰囲気中に存在する物質等と反応し、特性変化層表面に官能基が付与される。一方、エネルギー照射されていない領域においては、反応点が形成されないことから、官能基が付与されない。これにより、パターン状に官能基が付与されたパターン形成体とすることが可能となる。また上記パターン形成工程において、反応させる物質を変更する等により種々の官能基を高分子材料表面に付与することが可能であり、これにより、パターン状に官能基を有するパターンを特に露光後の後処理も必要無く、容易に高精細に形成することができる。このようなパターン形成体は種々の用途に応用することができる。

【0170】また、露光後、パターン形成体から光触媒含有層側基板を取り外すので、パターン形成体自体には光触媒含有層が含まれることがなく、したがってパターン形成体の光触媒の作用による経時的な劣化に対する心配がない。さらに、光触媒含有層と特性変化層との間隔が、上述した範囲内であるので、効率よくかつ精度の良好な特性の変化したパターンを有するパターン形成体を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のパターン形成体の製造方法の一例を示す工程図である。

【図2】本発明に用いられる光触媒含有層側基板の一例を示す概略断面図である。

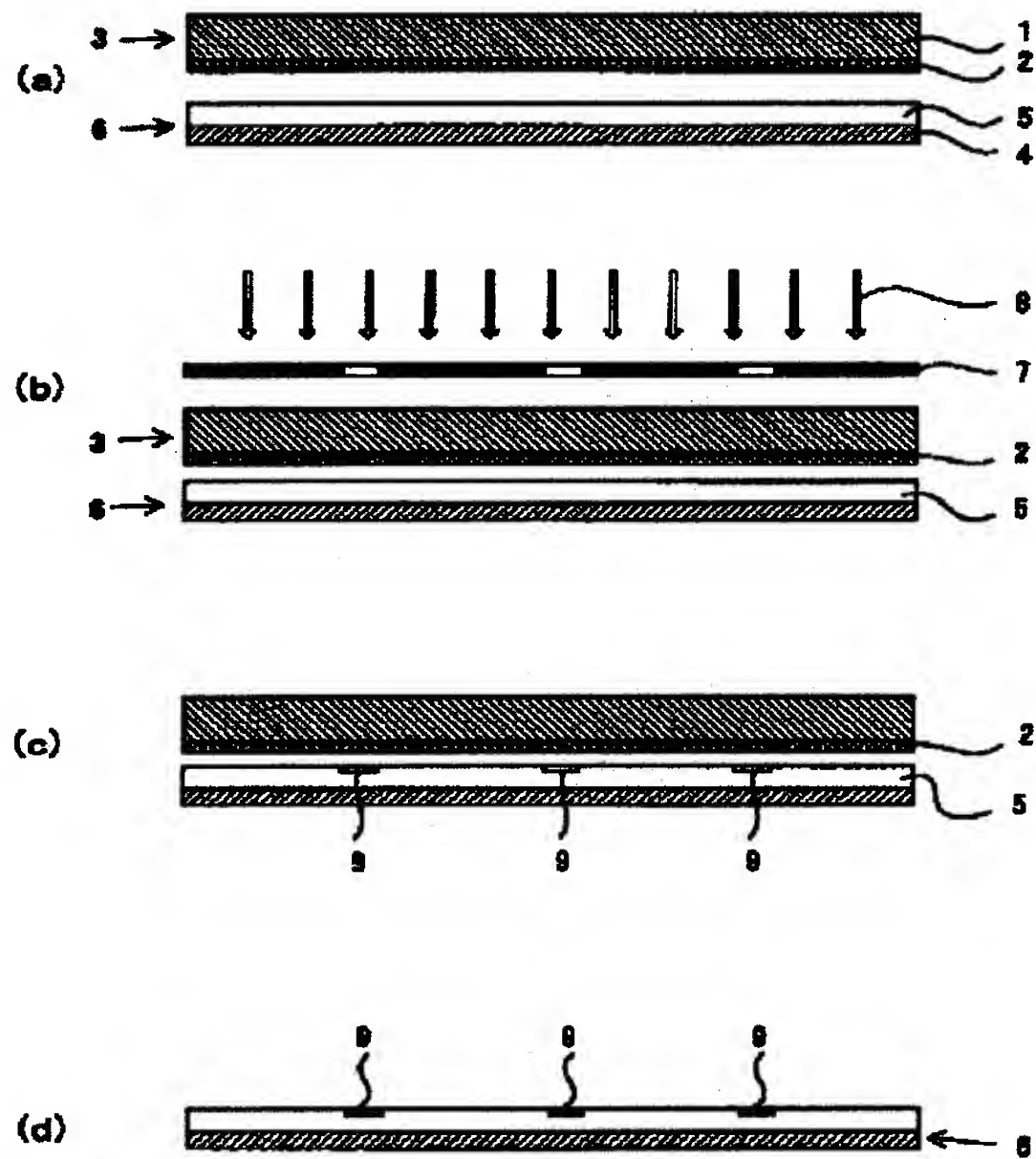
【図3】本発明に用いられる光触媒含有層側基板の他の例を示す概略断面図である。

【図4】本発明に用いられる光触媒含有層側基板の他の例を示す概略断面図である。

【符号の説明】

- 1 … 基材
- 2 … 光触媒含有層
- 3 … 光触媒含有層側基板
- 4 … 基体
- 5 … 特性変化層
- 6 … パターン形成体用基板
- 9 … 特性変化領域

【図1】



【図4】

